Synthesen

von

Ketonen u. Ketonsäureestern

aus

Aldehyden.

Habilitationsschrift

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Julius-Maximilians-Universität zu Würzburg

zur

Erlangung der Venia docendi

vorgelegt von

Dr. Fritz Schlotterbeck.

WÜRZBURG
Druck der graphischen Kunstanstalt von Franz Scheiner
1909.

Synthesen

von

Ketonen u. Ketonsäureestern

aus

Aldehyden.

Habilitationsschrift

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Julius-Maximilians-Universität zu Würzburg

zur

Erlangung der Venia docendi

vorgelegt von

Dr. Fritz Schlotterbeck.

WÜRZBURG
Druck der graphischen Kunstanstalt von Franz Scheiner
1909.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507206_0124

HERRN

PROFESSOR DR. JULIUS TAFEL

ALS EIN

ZEICHEN DER DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM VERFASSER.

Inhalt.

Seite

I. Einleitung 3

II. Synthese von Ketonen aus Aldehyden 27

Methylhexylketon 30

Acetophenon 32

Methylisobutylketon 33

γ-Trichloraceton 36

1,2-Dibrom-methylaethylketon 37

1,2-Dichlor-methylaethylketon 39

sym.-Trichlor-Chloralaceton 41

III. Synthese von β-Ketonsäureestern aus Aldehyden . . 45

γ-Trichloracetessigester 48

γ-Dichloracetessigester 50

γ-Chloracetessigester 52

γ-Tribromacetessigester 57

1,2-Dichlorpropionylessigester 58

γ,γ,δ-Trichlorbutyrilessigester 59

p-Nitrobenzoylessigester 60

Synthesen

von

Ketonen und β-Ketonsäureestern

aus

Aldehyden.

Ketone und Ketonsäureester umfassen ein so großes und interessantes Gebiet der organischen Chemie, daß es unnötig erscheint, besonders darauf hinzuweisen, wie wichtig eine Erweiterung unserer Kenntnis dieser Körperklassen ist. In der vorliegenden Abhandlung soll eine Methode beschrieben werden, die es erlaubt, eine Anzahl von Ketonen und β-Ketonsäureestern durch Einwirkung aliphatischer Diazoverbindungen auf Aldehyde synthetisch zu gewinnen. Es erscheint mir deshalb nicht unzweckmäßig, zunächst einen Überblick zu geben über Art und Wirkungweise der Diazoverbindungen der Fettreihe.

Nachdem 1856 und in den folgenden Jahren das Gebiet der aromatischen Diazoverbindungen durch die klassischen Untersuchungen von Peter Gries erschlossen war, deren ausgiebige Verwendbarkeit Wissenschaft und Technik in so reichem Maße befruchtet hatte, war es ein natürliches Streben der chemischen Welt, nach aliphatischen Diazoverbindungen zu fahnden.

Während in der aromatischen Reihe die Amine sich fast ausnahmslos durch salpetrige Säure „diazotieren" ließen, blieben in der Paraffinreihe alle Bemühungen ohne Erfolg; es trat stets Zersetzung unter Stickstoffentbindung ein.

Erst im Jahre 1883 gelang es Curtius in dem Diazoessigester den ersten Repräsentanten einer Diazoverbindung der Fettreihe zu erhalten. Er gewann den-

selben durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf salzsaures Glycocoll, eine Reaktion, die sich ganz analog derjenigen in der aromatischen Reihe abspielt. Auf gleiche Weise entstanden bald darauf der Diazopropionsäureester und der Diazobernsteinsäureester, die die einzigen Vertreter ihrer Gruppe geblieben sind.

Lange Zeit schien es, als ob die Chemiker auf die Kenntnis der entsprechenden Diazoparaffine, der Muttersubstanzen genannter Verbindungen, verzichten müßten, bis im Jahre 1894 von Pechmann das Diazomethan entdeckte, als er sich bemühte, aliphatische Diazoamidoverbindungen darzustellen.

v. Pechmanns[1]) Absicht war es, die Einwirkung primärer Aminbasen auf acylierte Nitrosamine zu untersuchen in der Erwartung, daß hier ebenso Diazoamidoverbindungen der Fettreihe entstehen, wie sie bei Anwendung der entsprechenden Anilide in der aromatischen Reihe entstanden waren. Als er zu diesem Behufe das Verhalten der acylierten Nitrosamine gegen Basen prüfte und die Wirkungsweise von Alkali in den Kreis seiner Untersuchungen zog, beobachtete er die Bildung eines gelben Gases, das er dank der Vorarbeiten von Curtius und Buchner mit dem Diazoessigester leicht als Diazomethan identifizieren konnte. Damit war die Stammsubstanz des Diazoessigesters gewonnen, die die gleichen Reaktionen nur noch in intensiverer Weise zeigte. Auch die Stammsubstanz der Diazopropionsäure, das Diazoaethan, ließ sich auf demselben Wege erhalten. Doch scheint damit die Anwendbarkeit der Reaktion erschöpft zu sein; ein höheres Homologes ist bisher nicht bekannt geworden.

Es würde zu weit führen, wollte ich hier die Bedingungen ausführen, unter denen die aliphatischen Diazo-

[1]) Berichte der Deutschen Chemisch. Gesellschaft 27 S. 1888.

verbindungen entstehen können. Sie sind eingehend von Angeli[1]) und von Curtius[2]) studiert und präzisiert worden. Wohl aber muß ich auf die Konstitution der Diazoverbindungen der Fettreihe näher eingehen und sie derjenigen der aromatischen Reihe gegenüberstellen, weil damit zugleich auch der Unterschied in ihrer Reaktionswirkung zu Tage tritt.

Genau genommen gehören die beiden Diazoverbindungen verschiedenen Körperklassen an. Gemeinsam ist ihnen die Gruppe — „N_2“ —. Bei den Diazoverbindungen der Benzolreihe ist dieser zweiwertige Komplex einerseits an ein Kohlenstoffatom eines aromatischen Restes gebunden, andererseits an einen Säurerest oder eine Hydroxylgruppe. Die Bildung verläuft nach dem Schema

$$C_6H_5.N\begin{matrix}-Cl\\-H\\-H\\-H\end{matrix} + \begin{matrix}HO\\ \\O\end{matrix}\!\!>\!\!N = C_6H_5N\begin{matrix}-Cl\\ \equiv N\end{matrix} + 2\ H_2O.$$

Es entsteht das Diazoniumchlorid, das nach unserer heutigen Auffassung in wässeriger Lösung zum Teil in seiner tautomeren Form als Diazobenzolchlorid

$$C_6H_5\ N = N.Cl$$

vorhanden ist oder wenigstens leicht in sie übergeht.

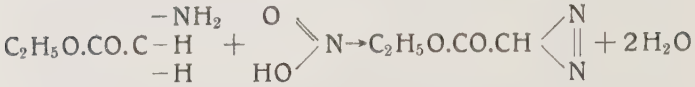
Ganz anders bei den Diazoverbindungen der Fettreihe. Da ist die — „N_2“ — Gruppe beiderseits an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden und weist das dreigliederige Ringsystem

$$=C\begin{matrix}N\\ \|\\N\end{matrix}$$ auf.

---

[1]) Berichte der Deutsch. Chem. Gesellsch. Bd. 26, S. 1715.
[2]) „ „ „ „ „ Bd. 37, S. 1264.

Die Bildung vollzieht sich nach dem Schema



Die meisten sogenannten aliphatischen Diazoverbindungen sind demnach keine „eigentlichen" Diazoverbindungen nach der Definition des Begriffes „Diazo", wie wir ihn von der aromatischen Reihe her kennen. Nur zwei Vertreter „wirklicher" Diazoverbindungen der Fettreihe sind bisher bekannt geworden.

E. Fischer[1]) hat eine solche im Diazoaethansulfonsauren Kalium beschrieben und Hantzsch[2]) und Lehmann gelang es, das methyldiazosaure Kalium zu isolieren. Letzteres interessiert uns hier besonders, weil es das Zwischenprodukt bei der Gewinnung des Diazomethans, eines der Ausgangsmaterialien dieser Arbeit, bildet. Läßt man kalte, sehr konzentrierte wässerige Kalilauge auf Nitrosomethylurethan einwirken, so wird zunächst Methyldiazosaures Kalium gebildet, das sich mit Wasser zum Diazomethan umsetzt. Der Vorgang wird sich möglicherweise so abspielen:

$$CH_3 . N . (NO) . COOC_2H_5 + 3\ KOH =$$
$$CH_3 . N = N . OK + K_2CO_3 + C_2H_5 . OH + H_2O.$$

In zweiter Phase wird vielleicht bei der Zersetzung des Salzes durch Wasser erst das Hydrat gebildet

$$CH_3 . N = N . OK + H_2O \rightarrow CH_3 . N = N . OH + KOH$$

und dann erst durch Wasserabspaltung das Diazomethan

Danach stellen sich die „sogenannten" aliphatischen Diazoverbindungen als Anhydride der „eigentlichen" dar.

[1]) Liebigs Annalen d. Chemie, Bd. 199; S. 302.
[2]) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 35, 897.

Auch bei der Bildung des Diazoessigesters kann man sich eine solche Anhydridbildung vorstellen

$$C_2H_5OOC.CH_2.NH_2 + O.N.OH \longrightarrow C_2H_5OOC.CH_2.N{=}N.OH + H_2O$$

$$C_2H_5OOC.\overset{-N=N.OH}{\underset{-H}{C{-}H}} \longrightarrow C_2H_5OOC.CH\begin{matrix}\diagup N \\ \| \\ \diagdown N\end{matrix} + H_2O.$$

Gemäß dieser Verschiedenheit in der Konstitution unterscheiden sich die aliphatischen Diazoverbindungen von den aromatischen auch in einem Teil ihrer Reaktionen. Gleich sind dieselben überall da, wo sich der Stickstoff der Diazogruppe als solcher abspaltet und nun, je nach den speziellen Bedingungen, andere Substituenten in das Molekül eintreten. So entsteht aus dem Diazoessigester

mit H_2O Glycolsäureester $OH \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$
„ $C_2H_5 . OH$ Aethylglycolsäureester $C_2H_5OCH_2COOC_2H_5$
„ HCl Chloressigsäureester $CH_2Cl \cdot COOC_2H_5$

und analog aus dem Diazobenzolchlorid

mit H_2O Phenol $C_6H_5 \cdot OH$
„ C_2H_5OH Phenetol $C_6H_5 \cdot OC_2H_5$
„ HCl Chlorbenzol $C_6H_5 \cdot Cl$.

Verschieden verhalten sich die beiden Arten von Diazoverbindungen in allen Reaktionen, in denen bei den aromatischen Diazokörpern die Stickstoffkette erhalten bleibt. Diese letzteren sind imstande, die sogenannten „Kuppelungsreaktionen“ zu geben, die zur Bildung der für die Technik so wichtigen Diazoamidoverbindungen und Oxy- bezw. Amido-Azoverbindungen geführt haben z. B.:

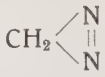
$$C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot Cl + NH_2 \cdot C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot NH \cdot CH_5 + HCl$$

Diazoamidobenzol

Den Diazoverbindungen der Fettreihe ist diese Reaktion versagt, vermutlich weil eine Aufsprengung des

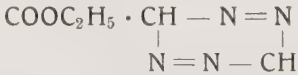
Dreiringes, wie sie ja in diesem Falle stattfinden müßte, wegen der vorhandenen Spannungsverhältnisse alsbald den Verlust des Gesamtstickstoffs nach sich zieht.

Aber eben diese Spannungsverhältnisse sind es, die die aliphatischen Diazoverbindungen zu außerordentlich interessanten Synthesen befähigen. Der in ihnen enthaltene Dreiring



zeigt ein gewisses Bestreben, durch Anlagerung an andere ungesättigte Gruppen in widerstandsfähigere cyclische Atomkomplexe überzugehen.

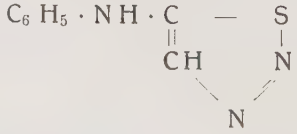
Das zeigt sich in erster Linie schon in seiner Polymerisationsfähigkeit, die beim Diazoessigester, wie wir durch die Untersuchungen von Curtius[1]) und seinen Schülern wissen, zu einem sechsgliedrigen Ringsystem, dem Bisdiazoessigester



führt und beim Diazomethan,[2]) das C-Dihydrotetrazin

entstehen läßt.

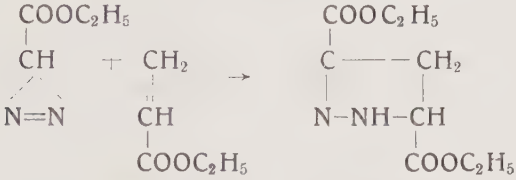
Bei der Einwirkung von Diazomethan auf die ungesättigte C=S Gruppe der Senföle entstehen Amidothiobiazole,[3]) so aus dem Phenylsenföl das Phenylamidothiobiazol



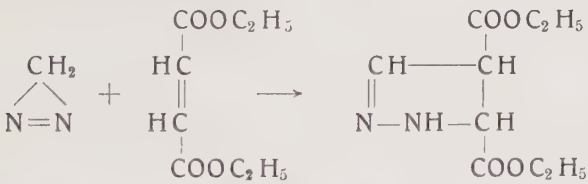
[1]) J. f. prakt. Chemie, [2] 27, 38, 592.
[2]) Hantzsch u. Silberrad, Ber. d. D. Chem. Ges. 33, 58. Hantzsch u. Lehmann, „ „ „ „ „ 34, 2522.
[3]) Ber. der Deutsch. Chem. Gesellschaft 29, 2588.

Interessanter noch ist die Ringerweiterung durch Anlagerung an ungesättigte Kohlenstoffverbindungen, deren Kenntnis wir für den Diazoessigester in erster Linie E. Buchner und für das Diazomethan v. Pechmann verdanken. Läßt man aliphatische Diazoverbindungen auf die Ester ungesättigter Säuren einwirken, so erhält man Abkömmlinge des Pyrazolins, z. B. aus Diazoessigester und Acrylsäureester 3,4-Pyrazolindicarbonsäureester.[1])

Die Reaktion verläuft nach dem Schema



oder aus Diazomethan und Fumarsäureester 4,5-Pyrazolindicarbonsäureester[2])



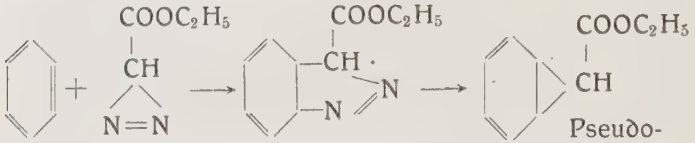
Diese Pyrazolindicarbonsäureester sind deshalb so außerordentlich interessant, weil sie beim Erhitzen ihren gesamten Stickstoff abgeben und unter erneuter Ringschließung in Trimethylenderivate übergehen. Ganz analog wird man sich den Vorgang vorstellen müssen bei der Bildung des Pseudophenylessigesters[3]) aus Benzol und Diazoessigester. Auch da wird zunächst ein stickstoffhaltiger Ring entstehen, der aber unter den Darstellungs-

[1]) E. Buchner, Liebigs Annalen d. Chemie 273, 222.

[2]) v. Pechmann, Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft 31, 2950.

[3]) E. Buchner, Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 29, 108.

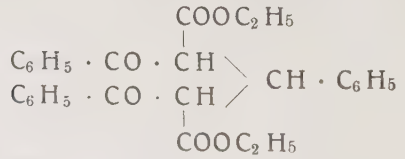
bedingungen (Erhitzen auf höhere Temperatur) sofort wieder zerfällt. Also:



Pseudophenylessigester

Diese besondere Eigenschaft der aliphatischen Diazoverbindungen war es, die meine Aufmerksamkeit erregte, als ich im Begriffe stand, mich mit den Spannungsverhältnissen in Ringsystemen zu beschäftigen. Dabei fiel mir auf, daß eine Art der doppelten Bindungen, noch dazu eine, die einer der reaktionsfähigsten Gruppen, der organischen Chemie angehört, in ihrer Wirksamkeit gegenüber den Diazoverbindungen der Fettreihe nicht oder wenig untersucht schien, ich meine die ebenfalls ungesättigte Aldehydgruppe. Es erschien mir deshalb zweckmäßig, zunächst das Verhalten gerade dieser Gruppe aliphatischen Diazoverbindungen gegenüber zu studieren.

Eine Mitteilung darüber lag bereits vor. Th. Curtius und E. Buchner[1]) hatten gleich im Anfang ihrer Untersuchungen über den Diazoessigester auch die Einwirkung desselben auf Benzaldehyd untersucht und festgestellt, daß dabei Benzoylessigester entsteht. Eine Ausbeute war nicht angegeben, dagegen ging aus den übrigen Ausführungen hervor, daß der Ester nur in geringer Menge erhalten war, während sich bei einer Variation der Versuchsbedingungen Benzaldibenzoylessigester



[1]) Ber. d. Deutschen Chem. Gesellschaft 18, 2371. (1887).

gebildet hatte. In der gleichen Abhandlung hatten die Verfasser noch betont, daß die Einwirkung des Diazoessigesters nicht auf den Benzaldehyd beschränkt bleibe und daß sie Näheres noch darüber berichten würden. Das ist nun in zwanzig Jahren nicht geschehen.

Es lag deshalb die Annahme nahe, daß die Ausdehnung der einfachen Synthese auf andere Aldehyde auf unüberwindliche Schwierigkeiten stoße.

Um mich von der Richtigkeit dieser Vermutung zu überzeugen, habe ich die von Buchner und Curtius liegen gelassenen Untersuchungen wieder aufgenommen. Als Ausgangsmaterial wählte ich statt Benzaldehyd Oenanthol einmal wegen seines hohen Siedepunktes, der demjenigen des Diazoessigesters sehr nahe kommt, und dann, weil ich bei seiner Verwendung nicht wie beim Benzaldehyd kernsynthetische Reaktionen befürchten mußte. Meine Versuche ergaben alle ein negatives Resultat insofern, als das Reaktionsprodukt trotz vieler Variationen der Versuchsbedingungen stets aus einem rotgelben dickflüssigen Öl bestand, aus dem kein Ketonsäureester zu isolieren war.

Es ist also die in die Lehrbücher übergegangene Angabe, daß allgemein Ketonsäureester aus Aldehyden mit Diazoessigester darstellbar seien, in ihrer Allgemeinheit nicht richtig.

Unter welchen Einschränkungen sie Gültigkeit hat, wird unten erörtert werden.

Zunächst gab ich die Versuche mit Diazoessigester auf und wandte mich den analogen mit Diazomethan zu, weil sich dasselbe in anderen Fällen reaktionsfähiger als der Ester erwiesen hatte.

Allerdings lagen auch hier schon wenig ermutigende Beobachtungen vor. A. Nold[1]), ein Schüler v. Pech-

[1]) Dissertation, Tübingen 1897.

manns, hat schon 1897 die Einwirkung von Diazomethan auf Aceton und Benzaldehyd versucht, aber ausdrücklich konstatiert, daß eine Einwirkung nicht wahrgenommen werden konnte, weshalb er zur Untersuchung des Nitrosophenols überging.

Aus technischen Gründen benützte ich als Ausgangsmaterial ebenfalls zuerst den Benzaldehyd, dann das Oenanthol.

Bringt man diese Aldehyde in ätherischer Lösung in molekularem Verhältnis mit Diazomethan zusammen, so bemerkt man während des Zugebens eine lebhafte Stickstoffentwicklung, die jedoch bald träge wird und nach einer halben bis zwei Stunden anscheinend aufhört. Verbindet man jedoch den Reaktionskolben mit einem Gasentbindungsrohr und fängt den entweichenden Stickstoff auf, so bemerkt man, daß eine Abspaltung des Gases, wenn auch langsam doch regelmäßig vor sich geht.

Erst nach Verlauf von einigen Tagen wird die gelbe Lösung heller und in etwa 6—10 Tagen farblos. Unterwirft man diese farblos gewordene Flüssigkeit der fraktionierten Destillation, so gewinnt man reichliche Mengen Acetophenon und Methylhexylketon, die ich durch ihren Siedepunkt und die Darstellung der Semicarbazone identifizieren konnte.

Inzwischen erschien eine Abhandlung von Hans Meyer[1]), der ebenfalls Diazomethan auf Benzaldehyd und Oenantol hatte einwirken lassen.

Auch er konstatierte wie A. Nold, daß dabei keine Einwirkung stattfinde.

Dagegen hatte er eine solche beim Nitrobenzaldehyd beobachtet; er erklärte aber, daß das Produkt keinesfalls Nitroacetophenon sei. Erst später auf die vorläufige

[1]) Sitzungsberichte der K. Akademie der Wiss. zu Wien 1909, 836.

Publikation meiner positiven Resultate hin teilte Hans Meyer mit, daß er inzwischen die Identität des Produktes aus Nitrobenzaldehyd und Diazomethan mit Nitroacetophenon nachgewiesen habe.

Ich habe dann weiterhin die Reaktion noch auf den Isovaleraldehyd angewandt und Methylisobutylketon erhalten.

$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CHO \longrightarrow (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

Als ich die Reaktion auch auf den Acetaldehyd ausdehnte, erhielt ich an Stelle des erwarteten Acetons eine leichtflüchtige stickstoffhaltige Substanz von eigentümlichem Geruch. Es ist anzunehmen, daß dieselbe ein weiteres Einwirkungsprodukt von Diazomethan auf das primär gebildete Aceton darstellt, da ich aus Aceton und Diazomethan einen Körper von ganz ähnlichen Eigenschaften isolieren konnte. Ich habe deshalb die Untersuchung dieser Reaktion vorläufig zurückgestellt. Aus dem gleichen Grunde habe ich auch die Einwirkung von Formaldehyd auf Diazomethan noch nicht in Angriff genommen.

Die Bildung der bisher erwähnten Ketone aus Aldehyd und Diazomethan beansprucht nur ein theoretisches Interesse, da dieselben auf anderem Wege mindestens ebensogut, vor allem aber bedeutend billiger darzustellen sind. Soll einer Synthese aber eine allgemeine Bedeutung zukommen, so muß sie auch als praktische Darstellungsmethode in Frage kommen oder aber für die Lösung von theoretischen Problemen, etwa Konstitutionsbestimmungen, von Wert sein.

Nach beiden Richtungen hin hat sich die vorliegende „Ketonsynthese“ bewährt.

Es gelang mir, mit ihrer Hilfe eine Anzahl von Halogenketonen darzustellen, die auf anderem Wege nicht zu erhalten sind, weil bei der direkten Einführung des Halogens in das Keton das erstere an anderer Stelle eintritt.

So erhielt ich aus Chloral und Diazomethan zum erstenmal reines γ-Trichloraceton (3,3,3)

$$CCl_3 \cdot CO \cdot CH_3$$

als eine Flüssigkeit von Sdp. 149° bei einem Druck von 764 mm und konnte dadurch die Ansicht von Cloëz[1]) bestätigen, daß das bisher in der Literatur unter diesem Namen gehende Produkt vom Sdp. 170° im wesentlichen aus 1,2,3 Trichloraceton

$$CHCl_2 \cdot CO \cdot CH_2Cl$$

besteht.

Durch eine Variation der Versuchsbedingungen bei der Kondensation von Chloral mit Diazomethan, die darin bestand, daß ich auf das Reaktionsgemisch von 1 Molekül Chloral und 1 Molekül Diazomethan noch ein weiteres Molekül Chloral einwirken ließ, gelangte ich zu einem auf anderem Wege ebenfalls nicht zugänglichen krystallinischen Körper, den ich als sym. Trichlorchloral-aceton

$$CCl_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CCl_3$$

einen Repräsentanten der interessanten Gruppe der Ketole angesprochen habe.

Zunächst lag die Vermutung nahe, daß dieses Ketol aus primär gebildetem Trichloraceton und Chloral im Sinne der Aldolkondensation entstanden war wie Chloral-aceton aus Chloral und Aceton

$$CCl_3.CHO + CH_3.CO.CH_3 \longrightarrow CCl_3.CHOH.CH_2.CO.CH_3$$

Da ich mich aber überzeugen konnte, daß halogen-substituierte Ketone diese Aldolkondensation nicht geben — ich habe Monochloraceton wie auch Trichloraceton auf Chloral einwirken lassen, ohne ein Reaktionsprodukt zu erhalten —, so ist die Bildung dieses Körpers für mich von besonderem Wert geworden für meine Hypothese

[1]) Annales de Chimie et de physique I [6] Bd. 9, S. 176.

über den Vorgang bei der Ketonbildung aus Aldehyden mit Diazomethan.

Darauf werde ich weiter unten zurückkommen.

Von Halogen-Ketonen, die auf anderem Wege nicht oder schwer zugänglich sind, habe ich dann noch das bisher unbekannte 1, 2 Dichlor-methyl-aethylketon

$$CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CO \cdot CH_3$$

sowie das 1, 2 Dibrom-methyl-aethylketon

$$CH_2Br \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH_3$$

aus 1,2 Dichlorproprionaldehyd resp. 1,2 Dibrompropionaldehyd dargestellt.

Die glatte Darstellung dieser Verbindungen, deren Konstitution gleichzeitig durch die Synthese feststeht, eröffnet einen erfreulichen Ausblick auf die Gewinnung bisher wenig oder gar nicht zugänglicher Substanzen. So kann man, wie ich durch einen Vorversuch festgestellt habe, durch Enthalogenisierung der vorgenannten Verbindungen zum Methylvinylketon $CH_2=CH \cdot CO \cdot CH_3$, dem ersten Gliede der erst seit kurzem durch Blaise und Maire[1]) erschlossenen α,β-ungesättigten Ketone gelangen und durch Austausch des Halogens gegen Hydroxyl zu dem ersten Gliede der bisher nur durch wenige Repräsentanten bekannten Klasse der Dioxyketone, dem 1, 2 Dioxy-methyl-aethylketon

$$CH_2 \cdot OH \cdot CHOH \cdot CO \cdot CH_3,$$

einem Körper, der wegen seiner Beziehungen zur Zuckergruppe besonderes Interesse beansprucht.

Im ganzen betrachtet gibt uns also die „Ketonsynthese“ ein Mittel an die Hand, um von den ungesättigten Aldehyden, deren es ja eine große Anzahl gibt, über die Halogenverbindungen zu den entsprechenden Methylketonen zu gelangen.

---

[1]) Comptes rendus 142, 215.

Auch nach der anderen Richtung hin durch ihre Verwendbarkeit zu Konstitutionsbestimmungen ist die Synthese von Wert geworden.

Ein altes Problem der organischen Chemie ist die Frage: sind zwei Hydroxyle an einem und demselben Kohlenstoffatom existenzfähig? Im allgemeinen wird die Frage verneint, ja man nimmt vielfach an, daß Aldehyde und Ketone entstehen, weil die primär bei der Oxydation der Alkohole sich bildenden Glycole nicht existieren können und in ihre Anhydride, eben die Aldehyde resp. Ketone zerfallen. Nur in gewissen Fällen läßt man eine Ausnahme gelten, so bei den Hydraten der halogensubstituierten Acetaldehyde, bei der Glyoxylsäure und der Mesoxalsäure und man begründet sie mit der stark negativen Natur der benachbarten Gruppen.[1])

Ein experimenteller Beweis steht bisher aus. Mit Hilfe des Diazomethan schien ein solcher möglich. Da seine Reaktionen sich stets schon in der Kälte vollziehen, darf man erwarten, daß auch bei labilen Verbindungen keine Änderungen in den Strukturverhältnissen während derselben eintreten.

Besitzt das Chloralhydrat wirklich die Formel

$$CCl_3 \cdot C \begin{matrix} -OH \\ -H \\ -OH, \end{matrix}$$

so mußte die Behandlung mit Diazomethan zum Methyläther

$$CCl_3 \cdot CH \begin{matrix} -OCH_3 \\ -OCH_3 \end{matrix}$$

führen. Dieser Äther[1]) ist bekannt, er siedet bei 183° und konnte, wenn er überhaupt entstanden war, der Beobachtung nicht entgehen. Der Versuch hat nun ergeben, daß bei der Einwirkung von Diazomethan auf eine ätherische Lösung von Chloralhydrat kein Methyl-

[1]) Beilstein Bd. I. S. 921.

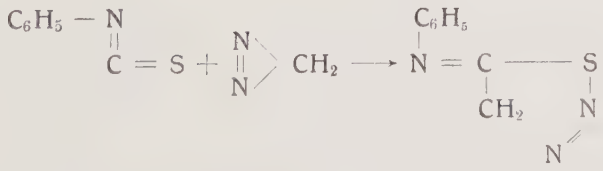
äther entsteht, sondern γ-Trichloraceton, wie ich es aus wasserfreiem Chloral und Diazomethan erhalten habe.

Es würde zu weit führen, wollte ich hier die verschiedenen Momente diskutieren, die für und gegen eine Auffassung als Glycol sprechen, das soll an anderer Stelle im Zusammenhang geschehen, wenn ich auch die anderen in Betracht kommenden Hydrate auf ihr Verhalten gegen Diazomethan geprüft habe. Es kommt mir hier nur darauf an zu zeigen, wozu die neue Synthese Verwendung finden kann.

Deshalb möchte ich auch noch kurz auf eine andere Möglichkeit hinweisen, wo die Diazomethanreaktion zur Aufklärung der Konstitution herangezogen werden kann. Ich denke da an die Aldehydsäuren der aromatischen Reihe, wo gut charakterisierte, angeblich tautomere Verbindungen nebeneinander existieren.

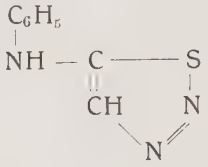
Nachdem festgelegt war, daß Diazomethan mit Aldehyden Ketone bildet, war die Frage von erheblichem Interesse, wie sich der Reaktionsverlauf gestaltet.

Anscheinend reagiert ja das Wasserstoffatom der Aldehydgruppe dem Diazomethan gegenüber in derselben Weise, wie dasjenige des Hydroxyls in den Alkoholen, Phenolen und Säuren. Man wird jedoch nicht fehl gehen, wenn man annimmt, daß der Vorgang sich bei den Aldehyden ganz analog demjenigen bei der Einwirkung auf Phenylsenföl[1]) abspielt. Dort entstand Phenylamidothiobiazol nach dem Schema

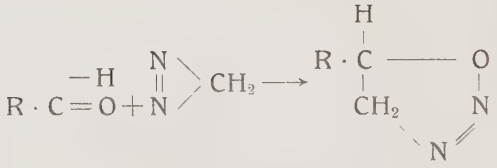


[1]) v. Pechmann. Ber. d. Deutsch. Chem. Gesell. 29, 2588.

das sich sofort umlagert in



Analog wird bei der Einwirkung von Diazomethan auf Aldehyd primär ebenfalls ein Stickstoff-Fünfring entstehen, in diesem Falle ein Abkömmling eines hydrierten Furodiazols



Für diese meine Annahme spricht eine Reihe von Beobachtungen.

Entstände bei der Einwirkung von Diazomethan auf Aldehyd kein Zwischenprodukt, so müßte sich — der Stickstoffabspaltung nach — während des mehrtägigen Reaktionsverlaufs Diazomethan neben Aldehyd in der verwendeten Ätherlösung befinden.

Das erscheint jedoch ausgeschlossen. Denn einmal würde sich das Diazomethan durch seinen Geruch und seine unangenehmen Eigenschaften den Schleimhäuten gegenüber bemerkbar machen, andererseits würde es seine Anwesenheit durch die Einwirkung auf die Stopfen verraten, was beides nicht der Fall ist. Ein Kontrollversuch zeigte, daß Stopfen, insbesondere Gummistopfen, die sich über einer ätherischen Diazomethanlösung befanden, schon nach kurzer Zeit erheblich angegriffen waren.

Befand sich also kein Diazomethan mehr in der Lösung, sondern ein beim Zusammengeben von Aldehyd

und Diazomethan sich rasch bildendes Zwischenprodukt, so durfte die Ausbeute an Keton nicht wesentlich geringer werden, wenn dasselbe, etwa durch Säure, zersetzt wurde. War dagegen Diazomethan noch in der Lösung, so mußte dieses durch die Säure zerstört und der Einwirkung auf den Aldehyd entzogen, die Ausbeute an Keton also geschmälert werden.

Um diese Frage zu entscheiden, habe ich Oenanthol und Diazomethan zusammengebracht, die ätherische Lösung stehen gelassen, bis die Stickstoffentwicklung träge wurde, und dann in zwei Teile geteilt. Die eine Hälfte wurde mit Schwefelsäure zersetzt, die andere bis zur Entfärbung sich selbst überlassen. Beide geben bei der fraktionierten Destillation gleich viel Methylhexylketon.

Bei der Verwendung von Chloral an Stelle des Oenanthols konnte ich dasselbe Resultat erzielen. Dabei beobachtete ich noch zwei Tatsachen, welche die Abwesenheit von Diazomethan außer Frage stellen. Da die eine Hälfte der ätherischen Lösung, sich selbst überlassen, auch nach zehntägigem Stehen noch intensiv gelb gefärbt war, destillierte ich den Äther bei Zimmertemperatur unter 18 mm Druck ab und erhielt den Rückstand als gelb gefärbtes Öl. Dasselbe entwickelte beim Erwärmen auf etwa 30^0 lebhaft Stickstoff, färbte sich dunkel und lieferte bei der Destillation das Trichloraceton. Diazomethan ist schon bei 0^0 ein Gas.

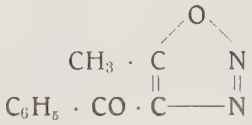
Hier ist also das Zwischenprodukt direkt faßbar. Seine Existenz in der Lösung wird weiter durch die Einwirkung eines zweiten Mols Chloral auf die letztere dargetan, welche, wie schon oben erwähnt, den Körper

$$CCl_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CCl_3$$

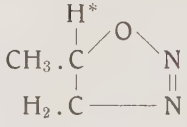
liefert, der aus fertigem Trichloraceton und Chloral nicht zu erhalten ist.

Somit darf meine oben aufgestellte Hypothese, daß sich bei der Einwirkung von Diazomethan auf Aldehyde ein Zwischenprodukt bildet, als richtig erwiesen angesehen werden und es ist wahrscheinlich, daß dieses Zwischenprodukt ein hydriertes Furodiazol ist.

Hydrierte Furodiazole sind bisher noch nicht bekannt geworden, wohl aber hat Wolff[1]) a, b-substituierte Furodiazole in seinen Diazoanhydriden dargestellt. Das aus Isonitrosobenzoylaceton gewonnene Anhydrid des Diazobenzoylaceton z. B. hat folgende Konstitution



Es ist ohne weiteres verständlich, daß ein solches symmetrisches Ringsystem beständiger sein muß, als dasjenige des hydrierten Furodiazols, das nur die eine doppelte Bindung zwischen den beiden N-Atomen besitzt



Während es hier nur eines geringen Energieaufwandes[2]) bedarf, um den Stickstoff herauszulösen und das *) Wasserstoffatom neben dem Alkyl zur Wanderung nach dem Methylen zu veranlassen, wodurch dann sofort wieder eine stabile Verbindung, das Keton, gebildet wird, muß ein Herauslösen des Stickstoffs aus dem nicht hydrierten

---

[1]) Liebigs Annalen 325, 525.

[2]) Es sei hier an das Verhalten der wesentlich stabileren Pyrazoline erinnert.

Furodiazol gleichzeitig zu einer Zertrümmerung der Kohlenstoffkette führen.

Wolff hat denn auch festgestellt, daß seine Diazoanhydride gegen kaltes Wasser und verdünnte Säuren beständig sind. Kocht man aber z. B. das Anhydrid des Diazobenzoylacetons mit Wasser, so wird unter Stickstoffabspaltung das Ringsystem zerstört und es entsteht auf dem Wege einer komplizierten Reaktion unter Anlagerung von Wasser, Wanderung des Phenyls und Abspaltung von Kohlensäure das Methylbenzoylketon

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$$

Die hydrierten Furodiazole nun sind, wie erwähnt, noch weit weniger beständig. Sie zersetzen sich bereits, wenn die ätherische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleibt.

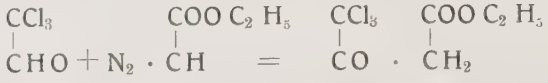
Bei den Arbeiten mit Diazomethan fiel mir auf, daß die Ketonsynthese um so glatter verläuft, je „negativer" das mit der Aldehydgruppe verbundene Radikal ist. Ich nehme an, dies rühre daher, daß dieses negative Radical die Bildung des Furodiazolrings erleichtert.

Auf Grund dieser Hypothese habe ich mich dann wieder der Einwirkung von Diazoessigester auf Aldehyde zugewandt in der Erwägung, daß wohl auch hier die Bedingungen für den Eintritt der einfachen Ketonestersynthese durch negativierende Atome oder Radikale verbessert werden.

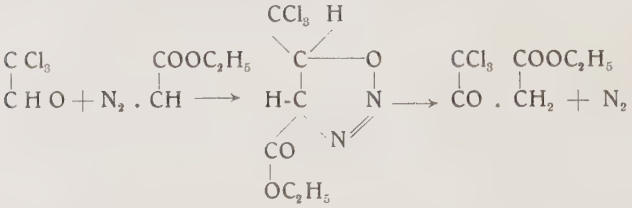
Der Erfolg hat diese Vermutung vollständig bestätigt und dadurch eine weitere, wesentliche Stütze für meine Hypothese erbracht.

Beim Vermischen von Chloral und Diazoessigester beobachtete ich alsbald eine ziemlich lebhafte Stickstoffentwickelung, die durch gelindes Erwärmen konstant erhalten werden konnte, und erhielt den γ-Trichloracet-

essigester in einer Ausbeute von 70% der theoretisch möglichen Menge:



Die Annahme einer intermediären Furodiazolbildung führt auch in diesem Falle zu einer Erklärung für das merkwürdige Verhalten des Diazoessigesters. Nimmt man ein solches Zwischenprodukt an, so verläuft die Reaktion nach dem Schema



Es ist sehr plausibel, daß das Carbaethoxyl eine gewisse sterische Hinderung bedingt, insofern als das Wasserstoffatom der Aldehydgruppe in diesem Falle bedeutend schwerer wandert als in dem nicht substituierten Furodiazolring, wie er durch die Anlagerung des Diazomethans an Aldehyde entstanden ist. Und ein einigermaßen glatter Verlauf der Reaktion wird erst dann zu erwarten sein, wenn dieses Wasserstoffatom durch eine benachbarte negative Gruppe eine gewisse Labilität erreicht, die es befähigt, die sterische Hinderung zu überwinden.

War diese Schlußfolgerung richtig, so mußte die Ketonestersynthese auch bei der Kondensation von Diazoessigester mit einem Aldehyd eintreten, der eine andere negative Gruppe als Halogen im Molekül enthielt, In Betracht kam nur die Nitrogruppe, da, abgesehen von Halogen, alle anderen negativierenden Gruppen mit aliphatischen Diazoverbindungen lebhaft reagieren.

Meine Wahl fiel auf den p-Nitrobenzaldehyd, der den Vorzug besitzt, in dem bereits bekannten p-Nitro-

benzoylessigester ein gut krystallisierendes Reaktionsprodukt zu liefern. Daß die Reaktion so glatt verlaufen würde wie beim Chloral, war nicht zu erwarten, weil der Diazoessigester immerhin auch auf den Benzolkern einwirken konnte und weil auch die Nitrogruppe[1]) sich aliphatischen Diazoverbindungen gegenüber nicht passiv verhält.

Daß diese Befürchtungen nicht unbegründet waren, zeigte der Versuch. Es trat zwar schon bei gelindem Erwärmen Stickstoffentwicklung ein, das Endprodukt stellte aber stets einen hellgelb gefärbten, honigartigen Syrup dar, aus dem der p-Nitrobenzoylessigester

$$NO_2 \cdot C_6 H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COO\, C_2 H_5.$$

erst nach Auffindung einer komplizierten Reinigungsmethode krystallinisch erhalten werden konnte.

War die Ausbeute auch nicht so gut, wie z. B. beim Chloral, was nach den oben angeführten Komplikationen vorauszusehen war, so bildet die Gewinnung des Esters in immerhin erheblicher Ausbeute eine weitere Stütze für meine Anschauung über den Vorgang bei der „Ketonestersynthese".

Und die in die Lehrbücher übergegangene Angabe, daß allgemein β-Ketonsäureester aus Aldehyden mit Diazoessigester darstellbar seien, ist dahin zu modifizieren, daß diese Angabe nur für negativ substituierte Aldehyde Geltung hat.

Berücksichtigt man dabei, daß nach den Untersuchungen von V. Meyer[2]) und von Ostwald[3]) dem Phenylrest selbst eine negative Natur zuzuerkennen ist, so erklärt sich auch die scheinbare Ausnahme der Bildung von Benzoylessigester aus Benzaldehyd.

---

[1]) v. Pechmann, Bericht d. Deutsch. Chem. Gesell. 33, 627.
[2]) Ber. d. Deutschen Chem. Gesellschaft 1887, 534.
[3]) Zeitschrift für physik. Chemie 1389. III. 189.

Besonders möchte ich noch betonen, daß für die Bildung von β-Ketonsäureestern aus nicht negativ substituierten Aldehyden kein Anhaltspunkt vorliegt. Das Reaktionsgemisch gibt zwar mit Eisenchlorid die charakteristische Rotfärbung; dieselbe tritt aber auch ein, wenn Diazoessigester für sich unter den gleichen Bedingungen erhitzt wird.

Die „Ketonestersynthese" in der eben erwähnten Beschränkung ist nicht nur theoretisch als Bildungsweise interessant, sondern auch geeignet als Darstellungsmethode zu dienen.

Der Diazoessigester ist im Laboratorium leicht in größeren Mengen und ohne zu große Kosten herzustellen und die Ausbeute aus der Kondensation mit Aldehyden beträgt durchschnittlich 60—70 %.

Nachdem der γ-Trichloracetessigester erhalten war, lag es nahe, auch die beiden anderen γ-substituierten Chloracetessigester darzustellen. Ich unternahm deshalb auch die Synthese des γ-Dichloracetessigesters und diejenige des γ-Monochloracetessigesters. Es kam mir dabei nicht allein darauf an, die Allgemeingiltigkeit der Methode zu erproben, sondern es schien mir auch von Interesse, meine Produkte mit den durch direkte Chlorierung von Acetessigester erhaltenen zu vergleichen, nachdem Hantzsch[1]) gefunden hat, daß der Eintritt des Chlors zunächst stets in der α-Stellung stattfindet.

Meine Resultate haben denn auch die Annahme von Hantzsch bestätigt und es sehr unwahrscheinlich gemacht, daß die von Genvresse[2]) wie auch die von Haller und Held[3]) durch direktes Chlorieren erhaltenen

[1]) Liebigs Annalen d. Chemie 278, 62.

[2]) Annales de chimie et de physique [6] 24, 77.

[3]) Berichte d. Deutschen Chem. Gesellschaft 22 Ref. 255.

Chloracetessigester γ-Chloracetessigester waren, weil ihre physikalischen Konstanten mit denjenigen der von mir synthetisch dargestellten γ-Chloracetessigester nicht übereinstimmen. Vielmehr ist mit Sicherheit anzunehmen, daß die γ-Chloracetessigester zum ersten Male in reinem Zustande vorliegen.

Als weiteres Halogensubstitutionsprodukt gewann ich aus Bromal den γ-Tribromacetessigester,

$$CBr_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$$

der auf anderem Wege wohl auch nicht zu erhalten sein wird.

Aus 1, 2 Dichlorpropionaldehyd, $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CHO$, stellte ich den bisher unbekannten 1, 2 Dichlorpropionylessigester

$$CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$$

dar.

Von ihm gilt das Gleiche, was ich beim 1,2-Dichlormethyl-aethylketon ausgeführt habe. Durch Herausnahme des Halogens gelangt man, wie ich mich durch einen Vorversuch überzeugte, zu einer ungesättigten Säure, die vermutlich eine Vinylketocarbonsäure ist und als solche großes Interesse beansprucht. Ob es gelingt, Dioxyketocarbonsäuren darzustellen, ist zweifelhaft; sicher aber wird man von diesen Dihalogenverbindungen aus die Dioxyketone in größerem Maßstabe erhalten können.

Aus Butylchloral gewann ich dann ferner noch den γ,γ,δ-Trichlorbutyrilessigester

$$CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 .$$

Bevor ich zur Beschreibung meiner Versuche übergehe, möchte ich noch darauf hinweisen, daß die an-

geführten Synthesen sich vermutlich wesentlich erweitern lassen werden, wenn man an Stelle des Diazomethan das Diazoaethan und an Stelle des Diazoessigesters den Diazopropionsäureester resp. das Diazoacetophenon verwendet.

Synthese

von

Ketonen aus Aldehyden

mittelst

Diazomethan.

Die ersten Aldehyde, die ich der Einwirkung des Diazomethans unterzogen habe, waren der Benzaldehyd und das Oenanthol. Die Vereinigung geschah hier, wie in allen anderen Fällen, in absolutem Äther als Medium. Die ätherische Diazomethanlösung wurde hergestellt nach der Methode von v. Pechmann[1]) aus Nitrosomethylurethan und methylalkoholischem Kali in ätherischer Lösung. Die Operation ist sehr einfach und lieferte immer ungefähr die gleiche Menge Diazomethan, oder, wie v. Pechmann bereits festgestellt hatte, 0, 18—0,2 g auf 1 ccm Nitrosomethylurethan. Diese Ausbeute bezieht sich jedoch nur auf Mengenverhältnisse bis zu 5 ccm des letzteren. Geht man darüber hinaus, so wird sie schwankend, und es hat sich nicht feststellen lassen, wo die Fehlerquelle steckt. Die Gehaltbestimmung an Diazomethan wurde stets nach der Angabe v. Pechmanns durch Titration mit einer ätherischen Jodlösung vorgenommen. Die von Hantzsch[2]) vorgeschlagene Methode zur quantitativen Gewinnung von Diazomethan hat sich wegen der Unbeständigkeit des methyldiazosauren Kaliums nicht mit Erfolg verwenden lassen.

Die Reaktionsdauer war eine wechselnde und betrug bei den zuerst untersuchten Aldehyden, Benzaldehyd und Oenanthol zwischen 6 und 10 Tagen. Da das Ende der

---

[1]) Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft 28, 856.
[2]) „ „ „ „ „ 35, 897.

Reaktion an der Entfärbung der Lösung erkannt wird, ist es wichtig, einen irgend erheblichen Überschuß von Diazomethan zu vermeiden; denn dieses muß sich erst polymerisiert oder zersetzt haben, bevor Entfärbung eintritt.

Selbstverständlich wurde für Ausschluß der Feuchtigkeit gesorgt. Die Aufbewahrung der Reaktionsflüssigkeit erfolgte in einem Stehkolben mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr.

I. Einwirkung von Diazomethan auf Oenanthol.

Methylhexylketon.

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

3 g frisch destilliertes Oenanthol (Sdp. 62^0 bei 18 mm Druck) wurden in absolutem Äther gelöst mit einer ätherischen Diazomethanlösung, hergestellt aus 13 ccm Nitrosomethylurethan, versetzt. Es beginnt zunächst eine ziemlich lebhafte Gasentwicklung, die nach 2 Stunden etwa träge und dann so langsam wird, daß sie sich der Beobachtung entzieht. Die Lösung ist intensiv gelb gefärbt.

Nach sechstägigem Stehen im Dunkeln ist die Reaktion beendet, die Lösung farblos geworden. Nachdem im Reaktionsgemisch die Abwesenheit von Stickstoff festgestellt war, wurde der Äther im luftverdünnten Raum bei gewöhnlicher Temperatur abdestilliert und der Rückstand auf dem Wasserbade unter 11 mm Druck fraktioniert. Nach einem geringen Vorlauf ging die Hauptmenge bei 73^0 über und zurück blieb ein hochsiedendes, schwach gelb gefärbtes Öl, das im Exsicator nach einiger Zeit erstarrte und wohl ein Polymerisationsprodukt des Oenantols darstellt.

Das Destillat enthält keinen Aldehyd mehr. Es verhält sich indifferent gegen fuchsinschweflige Säure und gegen kalte ammonikalische Silberlösung. In der Wärme

wird letztere reduziert. Zur weiteren Reinigung wurde nochmals bei 14 mm Druck fraktioniert und das Hauptprodukt 2,4 g) bei 78^0—80^0 aufgefangen, nachdem eine geringe Menge Vorlauf zwischen 60^0 und 65^0 abgetropft war. Die Ausbeute entspricht 73% der theoretisch möglichen Menge. Das Destillat ist eine wasserhelle, leicht bewegliche im Geruch an Drops erinnernde Flüssigkeit, welche unter 752 mm Druck bei 171^0 (korrig. $173{,}5^0$) siedet. Für das Methyl-n-hexylketon (2-Oktanon) schwanken die Angaben des Siedepunktes zwischen 171^0 und 173^0.

0,2104 g gaben 0,5727 CO_2 und 0,2348 H_2O
0,2348 g „ 0,6408 „ „ 0,2610 „

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{16}O$
C	74,2	74,4	75
H	12,4	12,35	12,5

Der Siedepunkt des Ketons, sowie die Zusammensetzung und der Schmelzpunkt des Semicarbazons lassen keinen Zweifel an der Identität des Produktes mit 2-Oktanon.

Methyl-hexyl-ketonsemicarbazon.

1 g des eben beschriebenen Produktes wurde mit einer alkoholisch wässerigen Lösung von 0,6 g Semicarbazidchlorhydrat und 0,7 g Kaliumacetat versetzt. Nach 10 Sekunden beginnt sich ein Kristallbrei abzuscheiden. Nach 12 Stunden scheint die Reaktion beendet. Ausbeute an Rohprodukt 1,2 g, das ist 86% der theoretisch möglichen Menge. Schmp. 118^0—121^0. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser und etwas Alkohol erhielt ich 0,9 g vom Schmp. 121^0. Der Schmelzpunkt stimmt überein mit dem von Moureau und Delange,[1]) sowie von Bouveault und R. Locquin[2]) für das Semicarbazon des 2-Oktanon bestimmten.

[1]) Chemisches Zentralblatt 1903, I. 1019.
[2]) Chemisches Zentralblatt 1904, II. 1707.

I. 0,1125 g gaben 22,5 ccm Stickstoff bei 17^0 und 736 mm Druck.

II. 0,1127 g gaben 22,6 ccm Stickstoff bei 16^0 und 736 mm Druck.

0,1172 g gaben 0,2496 CO_2 und 0,1077 H_2O.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_9H_{19}O_2N_3$
N	22,5	22,6	22,7
C	58,08		58,3
H	10,2		10,2

II. Einwirkung von Diazomethan auf Benzaldehyd.

Acetophenon.

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ ·

Die ätherische Lösung von 3 g reinem, unter vermindertem Druck frisch destilliertem Benzaldehyd wurde mit Diazomethanlösung (aus 12 ccm Nitrosomethylurethan) versetzt. Da nach fünftägigem Stehen die Lösung noch intensiv gelb gefärbt war, wurden noch 0,5 g Benzaldehyd nachgefüllt. Nach zehn Tagen war die Reaktion beendet, die Flüssigkeit farblos geworden. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde bei 15 mm Druck fractioniert. Bei Wasserbadtemperatur geht nur eine geringe Menge eines knoblauchartig riechenden Öles über. Aus dem Ölbad (140^0-160^0) läßt sich dann die Hauptmenge gewinnen, während das Thermometer langsam von 98^0 auf 108^0 steigt. Die Ausbeute betrug 3,8 g oder 97 % der theoretisch möglichen Menge. Zurück bleibt nur eine geringe Quantität eines rotgelben, sehr hoch siedenden Öles, das nicht näher untersucht wurde. Beim nochmaligen Fractionieren unter gewöhnlichem Druck ging fast die ganze Menge bei 198^0-202^0 über. Unter 11 mm Druck wurde der Siedepunkt bei 104^0-105^0

gefunden. In der Literatur findet man den Siedepunkt des Acetophenons zu 202° unter Atmosphärendruck angegeben.

Acetophenonsemicarbazon.

1,5 g des aus Benzaldehyd und Diazomethan gewonnenen Produktes wurden analog wie das 2-Oktanon mit einer Semicarbazidchlorhydratlösung, hergestellt aus 1,4 g Semicarbazidchlorhydrat in möglichst wenig Wasser und 1,3 g Kaliumacetat in verdünntem Alkohol versetzt. Schüttelt man kräftig durcheinander, so erstarrt die ganze Masse nach etwa drei Minuten zu einem Krystallbrei. Der Schmelzpunkt des Produktes lag nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und etwas Wasser bei 198° (Korrig. 201°). Stobbe[1]) gibt den Schmelzpunkt des Acetophenonsemicarbazons zu 195°—198° an.

0,1408 g gaben 29,2 ccm Stickstoff bei 17° und 748 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{11}ON_3$
N	23,6	23,7

III. Einwirkung von Diazomethan auf Isovaleraldehyd.

Methylisobutylketon.

$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

3 g eines frisch unter vermindertem Druck fractionierten Iso-valeraldehyds wurden mit einer ätherischen Diazomethanlösung versetzt, die hergestellt war aus 9 ccm Nitrosomethylurethan. Bereits nach 24 Stunden war das Reaktionsprodukt farblos geworden. Nach dem Abdestillieren des Äthers ging unter 16 mm Druck bei 35°—40° eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit über,

[1]) Liebigs Annalen der Chemie 308, 124.

dann stieg das Thermometer rasch und bei 120^0—140^0 destillierte ein gelb gefärbtes Öl über, das ich noch nicht näher untersucht habe. Die erste Fraction (1,2 g) besitzt einen angenehm erfrischenden, etwas süßlichen Geruch. Sie wurde in das Semicarbazon übergeführt, doch gelang es diesmal nicht, dasselbe mit der Semicarbazidchlorhydratkaliumacetat-Mischung, also in essigsaurer Lösung zu erhalten, dagegen leicht in alkalischer Lösung unter Verwendung von Pottasche an Stelle des Kaliumacetats.

Methylisobutylketon-semicarbazon.

1,1 g der eben erwähnten ersten Fraktion des Reaktionsproduktes von Isovaleraldehyd und Diazomethan wurden mit einer Lösung geschüttelt, die hergestellt war aus 1,4 g Semicarbazidchlorhydrat, wenig Wasser und soviel Pottasche, als eben zur Erzielung einer schwach alkalischen Reaktion genügte. Es scheidet sich rasch ein Öl ab, die Flüssigkeit wird trübe, und nach etwa 4 Minuten erstarrt sie großenteils krystallinisch. Läßt man noch 24 Stunden stehen und krystallisiert dann aus Äther und Wasser mehrfach um, so erhält man das Semicarbazon in Gestalt von silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 129^0—130^0, übereinstimmend mit dem von W. Dilthey[1]) für das Methylisobutylketon-semicarbazon gefundenen.

0,0574 g gaben 26,5 ccm Stickstoff bei 21^0 und 754 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{15}ON_3$.
N	26,5	26,7

Aus den Mutterlaugen ließ sich noch ein zweites Semicarbazon gewinnen, das, aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert, bei 116^0 schmilzt. Nach seinem Stickstoffgehalt ist es isomer mit dem vorigen.

[1]) Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft 34, 2122.

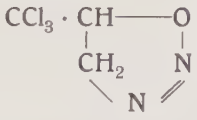
0,0383 g gaben 9,1 ccm Stickstoff bei 20^0 und 754 mm Druck

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{15}ON_3$
N	26.9	26,7.

IV. Einwirkung von Diazomethan auf Chloral.

γ-Trichloraceton.
$CCl_3 \cdot CO \cdot CH_3$.

Die Einwirkung von Diazomethan auf Chloral ist bedeutend heftiger als auf die bisher genannten Aldehyde gemäß der größeren Labilität des Aldehydwasserstoffatoms infolge der benachbarten negativen Gruppe. Andererseits scheint der entstandene Furodiazolring



eine ziemliche Beständigkeit zu besitzen. Denn während die Anlagerung des Diazomethans wahrscheinlich gleich nach der Zugabe, sicher aber, wie durch den Versuch festgestellt wurde, nach 24 Stunden beendet ist, tritt Entfärbung und das Ende der Stickstoffabspaltung erst nach 10—14 Tagen ein. Zur Darstellung analysenreinen Materials wurde wie folgt verfahren:

Zu einer ätherischen Diazomethanlösung, die einen Gehalt von 2,3 g Diazomethan besaß, wurden 8 g aufs sorgfältigste gereinigtes und frisch unter vermindertem Druck destilliertes Chloral ebenfalls in absolut ätherischer Lösung unter guter Kühlung in Kochsalz-Kältemischung tropfenweise hinzugegeben. Ein früherer Versuch hatte nämlich gezeigt, daß man gut daran tut, auch das Chloral mit Äther zu verdünnen, weil sonst jeder Tropfen selbst

bei sehr guter Kühlung unter Zischen, Aufbrausen und Gasentbindung reagiert. Auch so ist die Reaktion noch ziemlich heftig, wenn auch die jeweilige Stickstoffabgabe sehr bald wieder aufhört. Die Flüssigkeit erscheint dunkler gelb als der Farbe der Diazomethanlösung entsprechen würde — es müsste das die Farbe des Furodiazols sein — und zeigt nach 24 Stunden keine Veränderung. Eine Entwicklung von Stickgas ist nicht zu bemerken. Beim Abdestillieren des Äthers trat eine solche in lebhaftem Tempo ein, die in geringem Maße schon auf Einwurf eines Siedesteinchens begann. Dieses Einlegen eines Siedesteinchens hat sich in der Folge sehr brauchbar erwiesen in einer ganzen Reihe von Fällen, um einerseits die Stickstoffabspaltung sichtbar zu machen, andererseits die Reaktion zu beschleunigen. Nach vollständiger Entfernung des Äthers wurde unter 25 mm Druck fraktioniert. Die Hauptmenge ging zwischen 50^0 und 70^0 über, während eine geringe Menge eines dunkeln Öls zurückblieb, das sich beim Versuch, es zur Destillation zu bringen, zersetzte. Beim nochmaligen Fraktionieren unter 24 mm Druck ging fast die ganze Menge bei 59^0 über. Wiederum blieb ein geringer Teil eines schwach gelblich gefärbten Öles zurück, während wenige Tropfen Vorlauf aufgefangen wurden. Es wurde deshalb zum drittenmale unter 11 mm Druck fraktioniert und nur der Teil aufgefangen, der genau bei 49^0 überging. Die Ausbeute betrug dann an diesem analysenreinen Produkt 4,7 g. Dasselbe wurde über wasserfreiem Natriumsulfat aufbewahrt.

0,3830 g gaben 1,0201 AgCl.

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_4OCl_3$.
Cl	65.87	65.9.

Das so dargestellte γ-Trichloraceton ist eine wasserhelle, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von einem nicht unangenehmen, etwas süßlichen Geruch. Der Siede-

punkt wurde unter einem Druck von 764 mm bei 149° gefunden.

Da die Konstitution des Ketons durch die Synthese einwandsfrei feststeht, kann mit Sicherheit gesagt werden, daß hier zum erstenmale wirklich reines γ-Trichloraceton vorliegt. Es würde hier zu weit führen, wollte ich die Gründe diskutieren, welche die einzelnen Darsteller veranlaßte, ihrem Trichloraceton die γ-Konstitution zuzuschreiben. Cloëz[1]) hat bereits nachgewiesen, daß die durch Chlorieren des Aceton erhaltenen Trichloracetone niemals aus reinem γ-Produkt bestanden haben und hat es wahrscheinlich gemacht, daß dieselben im wesentlichen 1, 3, 3-Trichloraceton $CHCl_2 \cdot CO \cdot CH_2Cl$ gewesen sind. Dafür spricht auch die Angabe des Siedepunktes zu 170°—172°, während Cloëz den Siedepunkt des 1,3,3-Trichloracetons zu 172° fand. Ebensowenig ist anzunehmen, daß das von Morawski[2]) durch Einwirkung von Chlor auf citrakonsaures Natrium erhaltene Produkt oder das von Combes[3]) aus Hexachloracetylaceton abgespaltene reines γ-Trichloraceton waren.

V. Einwirkung von Diazomethan auf 1,2 Dibrompropionaldehyd.

1,2-Dibrom-methylaethylketon.

$CH_2Br \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH_3$.

Der 1.2 Dibrompropionaldehyd wurde aus Acrolëin und Brom nach der Methode von Aronstein[4]) dargestellt. Die Schwierigkeit besteht nur darin, absolut reinen Aldehyd zu erhalten, da schon geringe Spuren von Bromwasserstoff genügen, um Polymerisation des Aldehyds und, falls die ätherische Diazomethanlösung

[1]) Annales de chimie et physique 6. Série Bd. 9. S. 176.
[2]) Kolbes Journal für prakt. Chemie Bd. 12. S. 384.
[3]) Annales de chimie et physique 6. Série Bd. 12. S. 239.
[4]) Liebigs Annalen der Chemie, Suppl. Bd. III, 190.

gleich nach der fraktionierten Destillation hinzugefügt wird, um Verschmieren zu bewirken. Selbst ein durch fraktionierte Destillation peinlichst gereinigter Dibrompropionaldehyd, der unter 11 mm Druck genau bei 79° übergegangen war, ergab kein Resultat. Eine weitere Schwierigkeit bestand darin, daß das entstandene Dibromketon sich, auch unter einem Druck von 11 mm, nicht destillieren läßt. Es zersetzte sich vollständig, wobei ein Gemenge hochsiedender Öle abtropfte, während der Fraktionskolben sich mit einer verkohlten Masse anfüllte. Folgende Versuchsbedingungen führten dann zum Ziel.

Das aus ganz trockenem Acrolëin und Brom erhaltene Dibromid wurde der fraktionierten Destillation unter 0,3 mm Druck unterworfen. Benutzt wurde dazu die Anordnung, wie sie Wohl[1]) zu diesem Zweck angegeben hat. Das Vacuum selbst wurde mit geglühter Holzkohle in flüssiger Luft erzielt. Unter dem angegebenen Druck geht der reine Dibrompropionaldehyd bei 45° über; er stellt eine fast farblose, nur schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit dar. In diesem Zustande der Reinheit läßt er sich, wenn er vor Licht geschützt wird, mehrere Wochen lang unpolymerisiert aufbewahren.

5,6 g dieses Dibromids wurden in etwa 30 ccm absolutem Äther gelöst, in Kältemischung gekühlt und zu einer ebenso gekühlten, 1,1 g enthaltenden, ätherischen Diazomethanlösung in Portionen hinzugegeben. Wählt man dieselben ziemlich klein, so ist eine wesentliche Einwirkung nicht zu bemerken, andernfalls erfolgt lebhafte Stickstoffentwicklung, die jedoch beim Stehen in der Kälte nach kurzer Zeit wieder aufhört. Läßt man das Reaktionsgemisch in schmelzendem Eise wärmer werden und dann noch 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so ist es beinahe farblos geworden. Die Um-

[1]) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 38, 4149.

setzung scheint beendet zu sein. Der Äther wurde nunmehr unter vermindertem Druck bei gewöhnlicher Temperatur abdestilliert und das zurückbleibende, schwerflüssige Öl der fraktionierten Destillation unter einem Druck von 0,2 mm in dem oben erwähnten Apparat unterworfen.

Dabei ist auf die Wahl eines unverhältnismäßig großen Destillationsgefäßes mit möglichst hohem Ansatz zu achten, denn beim Einschalten des hohen Vacuums tritt so lebhaftes Schäumen ein, daß beinahe die ganze Masse aus dem Kolben hinübergezogen wird. Diese Erscheinung rührt wahrscheinlich davon her, daß das dicke Öl ein gewisses Quantum Stickstoff zurückhält und nun bei dem plötzlichen Einsetzen des hohen Vacuums von dem Gas mitgerissen wird. Dafür spricht auch der Umstand, daß das Schäumen nach einiger Zeit aufhört, wenn man durch vorsichtiges Ein- und Ausschalten des hohen Vacuums dasselbe nicht über ein gewisses Maß hinausgehen läßt. Das Keton ging dann aus dem Wasserbad bei 53^0 farblos über. Es wurde nur der bei dieser Temperatur abtropfende Teil aufgefangen, um analysenreine Substanz zu gewinnen. Das Öl ist ziemlich dickflüssig, färbt sich auch bei Abschluß von Licht nach und nach gelb und wird schließlich nach Verlauf von Wochen braun. Es hat einen nicht unangenehmen, leise stechenden Geruch.

0,2710 g gaben 0,4482 g Ag Br

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_6OBr_2$
Br.	70,3	70,0.

VI. Einwirkung von Diazomethan auf 1,2 Dichlorpropionaldehyd.

1,2-Dichlormethylaethylketon

$CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CO \cdot CH_3$

Über den 1,2 Dichlorpropionaldehyd, von dem aus man zum 1,2 Dichlormethylaethylketon gelangt, ist bisher

noch wenig bekannt. Aronstein[1]) beschreibt ihn als eine weiße, dicke Flüssigkeit, die erst grün, dann schwarz und immer dickflüssiger wird. Eine Destillation gelang ihm mit den damaligen Hilfsmitteln nicht, da sofort starke Zersetzung eintrat. Leitet man scharf getrocknetes Chlor in frisch bereitetes, ganz trockenes Acrolëin unter guter Kühlung bis zur Sättigung ein, so resultiert eine farblose Flüssigkeit von der Konsistenz des Benzaldehyds etwa, in der einige weiße Flocken herumschwimmen, die wohl aus polymerem Acrolëin bestehen. Unterwirft man dann dieses Öl sofort der fraktionierten Destillation unter einem Druck von 0,2 mm und fängt den genau bei 25° übergehenden Teil für sich auf, so erhält man den reinen Aldehyd als wasserhelle, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit. Er besitzt einen unangenehmen stechenden Geruch, greift die Schleimhäute in empfindlicher Weise an und setzt sich so in die Kleider, daß man ihn nur schwer wieder los wird. In ganz reinem Zustande bleibt er wochenlang farblos und polymerisiert sich nicht, selbst wenn er der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt bleibt. Aber schon geringe Spuren von Verunreinigung, die in diesem Falle wohl aus Salzsäure bestand, bringen ihn zur Polymerisation.

2 g des reinen Aldehyds wurden zu einer ätherischen, 0,7 g enthaltenden Diazomethanlösung tropfenweise unter guter Kühlung im Kältegemisch hinzugegeben. Die Reaktion ist außerordentlich lebhaft und nach etwa 8 Stunden beendigt. Der Äther wurde unter einem Druck von 11 mm auf das sorgfältigste entfernt. Gleichwohl begann, als dann unter einem Druck von 0,2 mm fraktioniert werden sollte, zunächst wieder das Schäumen[2]); doch

[1]) Liebigs Annalen der Chemie, Suppl. Bd. III. 190.

[2]) Ich erwähne das, weil ich erst der Meinung war, daß das Schäumen von zurückgehaltenem Äther herrühre. Ich habe aber später dieselbe Erscheinung beobachtet bei Estern, die mit Äther gar nicht zusammengekommen waren.

wurde ein Substanzverlust durch die beim Dibrom-Methylaethylketon angegebenen Vorsichtsmaßregeln vermieden. Das Keton ging schon aus einem Wasserbad von 30^0—40^0 über. Die genaue Temperatur konnte nicht abgelesen werden, da der Quecksilberfaden des Thermometers durch den Stopfen verdeckt wurde. Das Keton erwies sich als eine farblose, klare, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit, von eigentümlichem, nicht unangenehmem, aber in ihrer Nachwirkung auf die Schleimhaut der Nase etwas stechenden Geruch.

0,149 g gaben 0,3032 Ag Cl

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_6OCl_2$
Cl	50,2	50,3

VII. Einwirkung von Chloral auf eine Chloral-Diazomethan-Äthermischung.

sym.-Trichlor-Chloralaceton.

$CCl_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CCl_3$

Gelegentlich einer Darstellung von Trichloraceton aus Chloral und Diazomethan beobachtete ich ein paar Tropfen eines gelb gefärbten Öles, das als Nachlauf bei ungefähr 280^0 überging und im Rohr des Fraktionskolbens krystallinisch erstarrte, während der Rückstand im Kolben sich schwärzte. War es auch wahrscheinlich, daß es sich hier um ein Zersetzungs- resp. Oxydationsprodukt handele, so legten mir andererseits einige Reaktionsversuche die Vermutung nahe, daß ich es mit einem Kondensationsprodukt zu tun habe. Dies um so mehr, als ich einen kleinen Überschuß von Chloral verwandt hatte in der Hoffnung, das Reaktionsgemisch von Chloral und Diazomethan rascher zur Entfärbung zu bringen. In der Annahme, daß dieses

Kondensationsprodukt durch Einwirkung von Chloral auf frisch gebildetes Trichloraceton entstanden war, wobei vielleicht Diazomethan als Kondensationsmittel gewirkt hatte, ließ ich ätherische Lösungen von 1 Molgew. Diazomethan und 2 Molgew. Chloral aufeinander einwirken. Das Ergebnis war zunächst nicht das erwartete, ich erhielt außer Chloral nur Trichloraceton und nicht eine Spur der krystallinischen Verbindung.

Weitere Versuche, Monochloraceton und Trichloraceton mit Chloral zu kondensieren, schlugen ebenfalls fehl. Erst meine schon besprochene Hypothese einer intermediären Furodiazolbildung brachte mich auf den richtigen Weg. Zweifellos mußte der in der Ätherlösung befindliche Furodiazolkörper durch eintropfendes Chloral zersetzt werden, wollte ich das Kondensationsprodukt erhalten. Ich wählte deshalb folgende Versuchsanordnung:

3 g Chloral in absolut ätherischer Lösung wurden mit 0,8 g Diazomethan in Äther unter guter Kühlung versetzt und zu diesem Gemenge weitere 3 g Chloral hinzugegeben. Jeder Tropfen desselben fuhr zischend ein und verursachte lebhafte Stickstoffentwicklung, deren Beendigung abgewartet wurde, bevor man den nächsten Tropfen zugab. Am Schluß der Operation war Entfärbung nicht eingetreten. Die Flüssigkeit wurde deshalb noch zwei Tage stehen gelassen und als dann noch immer eine schwache Gelbfärbung bestand, die sich augenscheinlich nicht veränderte, weiter verarbeitet. Bei der fraktionierten Destillation ging bis 155^0 der Vorlauf, im wesentlichen Trichloraceton, über, dann stieg das Thermometer rasch auf 280^0, bei welcher Temperatur ein dickflüssiges, schwach gelblich gefärbtes Öl überging, während sich der Rückstand im Kolben durch etwas abgeschiedene Kohle schwärzte. Das Destillat erstarrte nach kurzer Zeit zu weißen kernigen Krystallen, die mit

etwas gelbem Öl untermischt waren. Sie wurden deshalb auf Tonteller gut abgepreßt. Die Ausbeute betrug 2,2 g.

Die Lösungsverhältnisse des Produktes entsprechen denen des Chloralacetons. In Alkohol und Äther ist es leicht, in heißem Wasser ziemlich leicht, in Ligroin schwer löslich. Aus Alkohol fällt es auf Zusatz von Wasser ölig aus und wird erst krystallinisch, wenn aller Alkohol verdunstet ist. Aus Äther bleibt es nach dessen Verdunsten ebenfalls erst ölig zurück, um dann in wunderschönen eisblumenartig angeordneten Nadeln zu erstarren. In heißem Wasser gelöst, setzt es sich beim Abkühlen als Öl am Boden des Gefäßes ab und wird nach einiger Zeit, namentlich beim Reiben mit einem Glasstab krystallinisch. Der Schmelzpunkt wurde zunächst bei 80^0 gefunden und ließ sich dann durch Umkrystallisieren aus Äther sowohl, wie aus Wasser nur auf 81^0 erhöhen. Trotzdem blieben Zweifel hinsichtlich der Reinheit bestehen, die durch den Ausfall einer Analyse gestützt wurden. Da die Verunreinigung nur aus geringen Spuren anhaftenden Öls bestehen konnte, die durch Umkrystallisieren augenscheinlich nicht zu entfernen waren, wählte ich folgendes Reinigungsverfahren. Die Krystalle wurden in möglichst wenig Äther gelöst, der Äther verdunstet und der ausgefallene Krystallbrei sofort auf gehärtetem Filtrierpapier abgepreßt. Wiederholt man diese Operation einigemale, bis das Papier keine Ölflecken mehr zeigt, so ist das Ketol rein und zeigt jetzt den Schmelzpunkt 88^0. Es reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte langsam, ist aber auf fuchsinschweflige Säure ohne Einwirkung.

I. 0,1846 g gaben 0,5147 Ag Cl
II. 0,1630 g „ 0,4541 „

	Gefunden	Berechnet für $C_5 H_4 O_2 Cl_6$
Cl	I. 68,96	68,93
	II. 68,90	

Aussehen und Eigenschaften waren denen des Chloralacetons (Schmp. 76°), das von Königs[1]) und gleichzeitig von J. Wislicenus und Kircheisen[2]) aus Chloral und Aceton dargestellt worden ist, so ähnlich, daß ich mein Reaktionsprodukt als trihalogeniertes Chloralaceton, sym. Trichlor-Chloralaceton ansprach, eine Ansicht, die durch die Analyse ihre Bestätigung fand.

Es hätte nun nahe gelegen, die Konstitution dieser Verbindung durch Darstellung von Derivaten, z. B. eines Hydrazons oder eines Dihydrazons einwandsfrei festzulegen. Meine Bemühungen in dieser Richtung blieben jedoch sämtlich erfolglos.

Während es bei raschem und vorsichtigem Arbeiten gelingt, ein p-Nitrophenylhydrazon vom Chloralaceton zu erhalten, ist das beim Trichlorchloralaceton ausgeschlossen.

Ebensowenig gelingt es, vom Chloralaceton ein Dihydrazon zu erhalten und natürlich auch nicht vom Trichlorchloralaceton.

Sowie man erwärmt, tritt Halogen mit in Reaktion.

---

[1]) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 25, 794.
[2]) „ „ „ „ „ 26, 909.

Synthese

von

β-Ketonsäureestern aus Aldehyden

mittelst

Diazoessigester.

Der bei den nachfolgenden Versuchen verwandte Diazoessigester wurde dargestellt nach der Methode von Curtius[1]) aus salzsaurem Glycocol, und dieses nach der von Klages[2]) ausgearbeiteten Vorschrift aus Methylenaminoacetonitril. Es erübrigt sich auf die Einzelheiten der Darstellungsweise einzugehen, da die beiden Verfahren genau festgelegt sind. Erwähnen will ich nur, daß die Ausbeute an Diazoessigester sich verbessert, wenn der aus dem Methylenaminoacetonitril gewonnene salzsaure Glycinester möglichst von Salzsäure befreit wird, und daß die Reinheit desselben wesentlich davon abhängt, ob man bei der Wasserdampfdestillation die nötige Vorsicht hat walten lassen d. h. darauf geachtet hat, daß die Destillation unterbrochen wird, ehe Zersetzungsprodukte übergehen, und ferner, ob man die Ätherauszüge jeweilig gut getrocknet hat. Man erhält dann ein reines Produkt, das sich auch ohne Zusatz von Baryt viele Monate ohne die geringste Veränderung aufbewahren läßt.

Die Kondensation von Aldehyd und Diazoessigester wird am besten in der Weise bewirkt, daß man die beiden vermischt und die Stickstoffabgabe durch geringe Wärmezufuhr konstant erhält. Das Einlegen eines Siedesteinchens hat sich zur Erzielung eines gleichmäßigen Verlaufs der Reaktion sehr gut bewährt.

---

[1]) Journal f. prakt. Chemie Bd. 38, S. 24.

[2]) Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellsch. Bd. 36. II. 1506.

Was die Aldehyde anlangt, so ist auf deren Reinheit besonderes Gewicht zu legen. Ich habe verschiedene Mißerfolge erzielt, weil ich bei einzelnen derselben zunächst nicht in der Lage war, dieselben wirklich rein in Reaktion zu bringen. Man erhält dann Zersetzungs-, Polymerisations- und unbeabsichtigte Kondensationserscheinungen, welche die Gewinnung des Ketonsäureesters ausschließen können.

Ebenso wie bei den Halogenketonen und wahrscheinlich aus demselben Grunde gelang es mir nicht, einheitliche Hydrazinderivate der halogenhaltigen Ketonsäureester zu erhalten. Auch schlug der Versuch fehl, die Knoevenagel'sche[1]) Aldehydkondensation zu bewirken. Diese Erscheinung ist wohl darauf zurückzuführen, daß das basische Kondensationsmittel (Piperidin) sich an die Halogengruppe anlagert und dadurch unwirksam wird.

I. Einwirkung von Diazoessigester auf Chloral.

γ-Trichloracetessigester

$CCl_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$

Vermischt man 15 g Chloral mit der molekularen Menge (11,6 g) Diazoessigester, so beginnt unter Selbsterwärmung sofort eine ziemlich lebhafte Stickstoffentwicklung. Durch geringe Wärmezufuhr und Einlegen einiger Siedesteinchen gelang es, die Abgabe des Gases konstant zu erhalten und damit das Tempo der Reaktion zu regulieren. Nach etwa 24 Stunden war die Umsetzung beendet, worauf das Reaktionsgemisch der fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Unter 22 mm Druck ging bis 110^0 eine geringe Menge Vorlauf über, dann stieg das Thermometer langsam bis auf 143^0, worauf

[1]) Berichte d. Deutschen Chem. Gesellschaft Bd. 31, 730.

zwischen 143° und 145° die Hauptmenge des Destillats aufgefangen wurde. Im Kolben verblieb eine geringe Menge eines rotbraunen, hochsiedenden Öles, das sich nicht unzersetzt destillieren ließ. Die Ausbeute betrug 17 g; sie entspricht 74% der theoretisch möglichen Menge.

Der γ-Trichloracetessigester stellt eine farblose Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1,41 bei 18° und einem etwas süßlichen Estergeruch dar. Seine alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensive Rotfärbung. Unter 749 mm Druck siedet er bei 229°–230° (korrig. 233°—234°), wobei er sich jedoch stark zersetzt. Kp_{11} 117° (korrig. 118°).

0,2642 g gaben 0,2970 CO_2 und 0,0757 H_2O
0,2670 g gaben 0,4931 AgCl

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_7O_3Cl_3$.
C	30,7	30,8
H	3,2	3,0
Cl	45,5	45,6.

Es ist wahrscheinlich, daß der γ-Trichloracetessigester, auf dem eben beschriebenen Wege gewonnen, zum erstenmale rein vorliegt. Auf jeden Fall ist seine Konstitution zum erstenmale durch die Synthese erwiesen. Die bisherigen Angaben in der Literatur beziehen sich auf ein Produkt, das durch Chlorieren des Acetessigesters und nachherige fraktionierte Destillation gewonnen wurde. Es ist möglich, daß Mewes[1]) den Ester rein unter Händen hatte, da seine Analyse gut stimmende Werte zeigt und auch der Siedepunkt 223°—225° (ohne Angabe des Barometerstandes) sich nicht wesentlich von dem von mir gefundenen unterscheidet. Er selbst aber schließt aus dem Verhalten seines Trichloracetessigesters gegen

[1]) Liebigs Annalen d. Chemie 245. S. 70.

Natriumalkoholat, daß das Chlor an verschiedenen Kohlenstoffatomen verteilt sitzt und gibt ihm die Formel

$$CHCl_2 \cdot COH \cdot CCl \cdot COOC_2H_5.$$

Genvresse[1]), der den Siedepunkt des γ-Trichloracetessigesters bei 217^0—219^0 unter 755 mm Druck angibt, hat sicher kein reines Produkt unter den Händen gehabt. Er erblickt einen Konstitutionsbeweis für dasselbe darin, daß es ihm gelang, durch Erhitzen mit etwas salzsäurehaltigem Wasser γ-Trichloraceton zu erhalten. Dieses Trichloraceton siedet aber bei 180^0—182^0 unter einem Druck von 758 mm, während der Siedepunkt des von mir synthetisch dargestellten γ-Trichloracetons unter 764 mm Druck bei 149^0 liegt. Wahrscheinlich hat er als Spaltprodukt im wesentlichen 1, 3, 3-Trichloraceton erhalten $CH_2Cl \cdot CO \cdot CHCl_2$, dessen Siedepunkt zu 172^0 angegeben wird, und seinem Trichloracetessigester kommt deshalb die Formel zu

$$CHCl_2 \cdot CO \cdot CHCl \cdot COOC_2H_5.$$

II. Einwirkung von Diazoessigester auf γ-Dichloracetaldehyd.

γ-Dichloracetessigester

$$CHCl_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5.$$

Der für die Synthese dieses Esters benötigte Dichloracetaldehyd wurde aus dem Dichloracetal nach der Methode von Wohl[2]) mit Benzoësäureanhydrid und etwas konzentrierter Schwefelsäure dargestellt, das Dichloracetal durch Chlorieren von Alkohol nach Fritsch.[3]) Es ist dabei darauf zu achten, daß bei der Behandlung des

[1]) Annales de Chimie et de physique, 6. Serie, Bd. 24. S. 77.
[2]) Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft 40, 202.
[3]) Annalen der Chemie 279, S. 300.

Rohacetals mit Marmor alle Salzsäure entfernt wird. Sie bleibt sonst ein steter Begleiter des Hauptproduktes durch alle Phasen der Operation und wirkt sehr störend nicht nur durch Polymerisierung des Aldehyds, sondern auch bei der Kondensation mit Essigester dadurch, daß sie den eben gebildeten β-Ketonsäureester teilweise zum Keton verseift. Ferner muß der durch Zusetzung des Acetals gewonnene Rohaldehyd mindestens zweimal über wasserfreiem Kupfersulfat destilliert werden, um ihn ganz frei von Wasser zu haben.

9 g des auf diese Weise frisch dargestellten γ-Dichloracetaldehyds, der unter einem Druck von 760 mm zwischen 88^0 und 90^0 übergegangen war, wurden mit der aequimolekularen Menge Diazoessigester vermischt. Sofort begann eine lebhafte Stickstoffentwicklung, die Masse erwärmte sich, so daß zeitweise gekühlt werden mußte. Nachdem die Reaktionsmasse noch etwa 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatte, war sie dickflüssig und die Gasentbindung träge geworden. Durch Wärmezufuhr ließ sich letztere wieder beleben, bis sie nach einigen Stunden fast ganz aufhörte und damit das Ende der Reaktion anzeigte. Beim Fraktionieren unter einem Druck von 13 mm ging eine geringe Menge Vorlauf zwischen 40^0 und 60^0 über, dann stieg das Thermometer rasch auf etwa 110^0. Von diesem Punkt an begann wieder ein öliges Destillat abzutropfen, während das Thermometer langsam bis auf 125^0 stieg. Beim nochmaligen Fraktionieren unter 14 mm Druck ging fast die ganze Masse konstant bei 120^0—121^0 über. Die Temperatur des Ölbades betrug 155^0—160^0. Da jedesmal eine ziemliche Menge eines schwarzen Rückstandes in dem Fraktionskolben blieb, so ist anzunehmen, daß trotz des verminderten Druckes teilweise Zersetzung eingetreten ist. Die Ausbeute entspricht der des γ-Trichloracetessigesters. Der Ester siedet unter 760 mm Druck

bei 229° unter starker Zersetzung und Schwärzung, während weiße Dämpfe das Destillat begleiten.

0,1920 g gaben 0,2756 g AgCl

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_8O_3Cl_2$
Cl	35,5	35,6.

Vom γ-Dichloracetessigester ist mit Sicherheit anzunehmen, daß er zum erstenmal rein vorliegt.

Genvresse[1]) glaubte ihn erhalten zu haben durch weitere Chlorierung von γ-Chloracetessigester. Da er aber, wie ich weiter unten ausführen werde, nach den Untersuchungen von Hantzsch[2]) keinen γ-Chloracetessigester unter den Händen hatte, ist es ausgeschlossen, daß er daraus den γ-Dichloracetessigester hat herstellen können. Der Siedepunkt seines Esters liegt unter einem Druck von 761 mm bei 203°—205°, also erheblich niedriger, als ich ihn gefunden habe.

III. Einwirkung von Diazoessigester auf Mono-Chloracetaldehyd.

γ-Chloracetessigester

$CH_2Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$.

Da der Chloracetaldehyd, von dem ausgehend ich den γ-Chloracetessigester gewann, ganz frei auch von Spuren von Salzsäure und Wasser sein muß, weil der Ester, wie die Erfahrung gelehrt hat, sonst nicht zu erhalten ist, will ich kurz auf die Darstellung desselben eingehen. Er wurde gewonnen aus dem Chloracetal nach einer Angabe von Natterer[3]) und dieses nach einer Vorschrift von Fritsch[4]).

---

[1]) Annales de chimie et de physique 6. Serie 24, S. 68.

[2]) Liebigs Annalen der Chemie 278, S. 63.

[3]) Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Wien, 58, S. 1882.

[4]) Liebigs Annalen der Chemie, 279, S. 300.

Chloracetal: Aus berechneten Mengen Kaliumpermanganat und Salzsäure entwickeltes, gut getrocknetes Chlor wurde unter Druck in 96%igen Alkohol geleitet, der durch fließendes Wasser auf einer Temperatur von 15^0—17^0 gehalten wurde. Nachdem ungefähr die berechnete Menge Chlor verbraucht war, wurde eine Probe mit Marmor von Salzsäure befreit, das spezifische Gewicht des entstandenen Öles bestimmt und das Einleiten solange fortgesetzt, bis dasselbe 1,04 bei 25^0 betrug. Hierauf wurde die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt und mehrere Stunden bei einer Temperatur von 50^0 stehen gelassen. Der Rest der Salzsäure wurde durch Behandlung mit Marmor entfernt. Die Reaktion vollzog sich ziemlich langsam. Es empfiehlt sich deshalb den Marmor zu pulvern und häufig umzuschütteln; vor allem darf die Weiterverarbeitung nicht vorgenommen werden, bevor die Kohlensäureentwicklung vollständig aufgehört hat. Das Acetal wird dann mit Wasser gefällt, über geglühtem Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert destilliert.

Chloracetaldehyd: Das, wie vorstehend beschrieben, dargestellte Monochloracetal wurde zur Gewinnung des Aldehyds mit der berechneten Menge wasserfreier Oxalsäure nach der Versuchsanordnung von Natterer[1]) zersetzt und während der Destillation ein Strom von Kohlensäure durch das System geleitet, um die Oxydation des entstandenen Aldehyds zu vermeiden. Ich will hier gleich bemerken, daß es nicht gelungen ist, die Oxalsäure durch Benzoësäureanhydrid zu ersetzen, das nach Wohl[2]) beim Dichloracetaldehyd zum Ziele führt. Das in der Vorlage angesammelte, trübe dickliche Öl wurde dann der fraktionierten Destillation unterworfen unter Verwendung von Glasperlen im Ansatzrohr eines Anschützkolbens und der bei 88^0—90^0 übergehende Teil

[1]) loco cit. [2]) loco cit.

für sich aufgefangen. Diese Fraktion besteht aus Chloracetaldehyd und Wasser. Es gelingt nicht, durch Destillation über Calciumchlorid und frisch geglühtes Kupfersulfat aus dieser trockenen Aldehyd zu erhalten, und es ist deshalb entgegen der Ansicht von Natterer anzunehmen, daß die Verbindung $CH_2Cl \cdot CHO + 1/2\ H_2O$ sich bei der Destillation nicht zersetzt, wenigstens nicht in erheblichem Maße. Es mußte deshalb der von Natterer auch schon vorgeschlagene Umweg über das krystallinische Polymere gewählt werden, obgleich dieser mit erheblichen Verlusten verknüpft ist.

Zu diesem Behufe wurde die bei 88^0—91^0 übergegangene Fraktion mit dem halben Volumen konz. Schwefelsäure versetzt und unter kräftigem Umschütteln, Reiben mit dem Glasstabe und ständiger guter Kühlung solange konz. Schwefelsäure nachgefüllt, bis die ganze Masse sich in einen Krystallbrei verwandelt hatte. Nach scharfem Absaugen, Abpressen der Krystalle auf einem Tonteller und Umkrystallisieren aus Alkohol zeigten sie den erwarteten Schmelzpunkt 86^0. In trockenem Zustande läßt sich dieser schön krystallisierte Körper beliebig lange aufbewahren, so daß man stets in der Lage ist, aus ihm die gerade benötigte Menge Aldehyd darzustellen. Die Umwandlung in den monemolekularen Aldehyd geschieht durch trockene Destillation in der Weise, daß man die Aldehyddämpfe durch ein schwach geneigtes mit wasserfreiem Kupfersulfat-Bimstein gefülltes und auf etwa 95^0 erwärmtes Rohr streichen läßt, an das sich ein abwärts gerichteter Energiekühler anschließt, der mit einer Vorlage verbunden ist. Während der Operation läßt man einen langsamen Strom gut getrockneter Kohlensäure durch das System gehen. Fraktioniert man dieses Destillat nochmals im Kohlensäurestrom, so geht fast die ganze Menge unter einem Druck von 757 mm bei $84{,}5^0$—85^0 über.

6,5 g dieses reinen Chloracetaldehyds wurden mit 10 g Diazoessigester vermischt. Es beginnt eine gleichmäßige nicht allzuheftige Stickstoffentwicklung, die nach einiger Zeit träge und deshalb durch geringe Wärmezufuhr konstant erhalten wird. Nachdem die Gasentwicklung sehr schwach geworden war, ließ ich noch einige Zeit stehen und unterzog das intensiv gelb gefärbte Öl der fraktionierten Destillation unter einem Druck von 0,5 mm. Außer einem geringen Vorlauf, der aus unverändertem Chloracetaldehyd bestand, tropfte bei 80° (Glyzerinbad 100° – 110°) ein gelbes schwerflüssiges Öl ab, während im Kolben eine ziemliche Menge eines dunkelgefärbten Harzes zurückblieb. Augenscheinlich hatte sich das Reaktionsprodukt trotz des niedrigen Druckes erheblich zersetzt. Das erhaltene Öl besaß einen schwachen unbestimmten Geruch und wurde durch Eisenchlorid in alkoholischer Lösung intensiv rot gefärbt. Da das Produkt nach Aussehen und Eigenschaften nicht gut der erwartete γ-Chloracetessigester sein konnte, andererseits aber die Eisenchloridreaktion in so ausgesprochener Weise zeigte, war zu vermuten, daß es ein Polymeres des γ-Chloracetessigesters darstellte. Und in der Tat ließ sich unter einem Druck von 756 mm allerdings unter starker Zersetzung eine bei 220° übergehende farblose Flüssigkeit, die monomolekulare Form des γ-Chloracetessigesters, gewinnen. Um eine weitergehende Zersetzung zu vermeiden, wurde dann die Gesamtmenge unter einem Druck von 14 mm fraktioniert; dabei trat zwar immer noch eine ziemlich erhebliche Zersetzung ein, der größte Teil des Produktes ging aber bei 115° konstant über. Das Destillat war wiederum gelb gefärbt, unterschied sich aber von dem ursprünglich gewonnenen Öl durch seine Leichtflüssigkeit. Um ein ganz reines Produkt zu gewinnen, wurde nochmals unter einem Druck von 0,8 mm fraktioniert. Diesmal tropfte fast die ganze Menge bei 95°

farblos ab, wurde jedoch in der Vorlage sofort wieder gelb. Die Analyse zeigt, daß die erhaltene Flüssigkeit aus reinem γ-Chloracetessigester besteht, und die Molekulargewichtsbestimmung, die nach längerem Stehen des Esters unternommen wurde, beweist, daß trotz der Gelbfärbung ein monomolekulares Produkt vorliegt.

Dieser γ-Chloracetessigester riecht schwach obstartig, ähnlich dem Acetessigester, und etwas süßlich, wie die anderen γ-Chloracetessigester, aber nicht im mindesten stechend.

Molekulargewichtsbestimmung.

0,3362 g in 20 g Benzol drückten den Erstarrungspunkt um 0,52° herunter.

	Berechnet für $C_6H_9O_3Cl$	Gefunden
M	164,5	158,4

0,216 gaben 0,3435 g CO_2 und 0,1089 g H_2O
0,2416 g gaben 0,2070 AgCl

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_9O_3Cl$.
Cl	21,2	21,5
C	43,4	43,6
H	5,6	5,4.

Während es gelingt, durch direkte Bromierung einen γ-Bromacetessigester zu erhalten, ist der γ-Chloracetessigester durch Chlorierung nicht zu gewinnen. Haller und Held[1]) und später Genvresse[2]) glaubten, ihn erhalten zu haben. Ersterer gründete sogar eine Synthese der Zitronensäure auf seine Existenz. Hantzsch,[3]) der sich in Gemeinschaft mit einigen Schülern auf das genaueste dem Studium der Frage nach dem Eintrittsort des Chlors in das Molekül des Acetessigesters widmete und auch die Vorschriften von Haller und Held nacharbeitete,

[1]) Comptes rendus Bd. 104, 1627.
[2]) Annales di chimie et di physique 24, 51.
[3]) Liebigs Annalen der Chemie Bd. 278, S. 62.

gelang es jedoch mit Hilfe der Amidothiazolsynthesen einwandsfrei nachzuweisen, daß durch direktes Chlorieren niemals γ-Chloracetessigester entsteht, sondern stets α-Chloracetessigester. Tatsächlich ist der Siedepunkt[1]) meines Produktes um ca. 30° höher als der des Chlorkörpers von Genvresse.

IV. Einwirkung von Diazoessigester auf Bromal.

γ-Tribromacetessigester.

$CBr_3 . CO . CH_2 . COOC_2H_5$.

17 g reines unter vermindertem Druck frisch destilliertes Bromal wurden mit 7 g Diazoessigester versetzt und das Gemenge so lange auf 100° gehalten, bis eine Gasentwicklung nicht mehr zu bemerken war. Die Dauer der Operation betrug etwa 8 Stunden. Es resultierte ein dickes braunes Öl, das unter einem Druck von 20 mm der fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Zwischen 60° und 70° tropften etwa 4 g einer stechend riechenden gelben Flüssigkeit ab, dann stieg das Thermometer rasch und zwischen 164° und 167° ging die Hauptmenge als schweres, schwach gelb gefärbtes Öl über, während deutlich eine fortschreitende Zersetzung zu bemerken war. Im Kolben blieb denn auch eine erhebliche Menge einer dunkelbraunen Schmiere zurück. Beim nochmaligen Destillieren unter einem Druck von 14 mm ging das Öl bei 158° farblos über, bekam jedoch in der Vorlage nach und nach einen schwachen Stich ins gelbliche. Die Ausbeute betrug 9 g, wird sich jedoch wesentlich verbessern lassen, wenn man die Reaktionstemperatur etwas niedriger wählt und

[1]) Lespieau, C. r. d. l'Acad. des sciences 138, 421, gewann durch Oxydation von $CH_2Cl.CHOH.CH_2.COOC_2H_5$ einen Ester, dessen Siedepunkt um 15° niedriger liegt.

wenn man die fraktionierte Destillation unter einem bedeutend niedrigeren Druck vornimmt.

0,2130 g gaben 0,1559 g CO_2 und 0,0397 g H_2O

Gefunden	Berechnet für $C_6H_7O_3Br_3$.
C 19,9	C 19,6
H 2,0	H 1,9.

V. Einwirkung von Diazoessigester auf 1,2-Dichlorpropionaldehyd.

1,2-Dichlorpropionylessigester.

$CH_2Cl.CHCl.CO.CH_2.COOC_2H_5$.

Der 1,2 Dichlorpropionaldehyd war dargestellt worden aus Acrolëin und Chlor, wie ich es beim 1,2 Dichlor-Methylaethylketon beschrieben habe.

10 g des ganz reinen Aldehyds wurden mit 10 g (etwas mehr als der berechneten Menge) Diazoessigester in einem großen Reagensglas vermischt und bei aufgesetztem Kühler zunächst bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Es beginnt sofort eine lebhafte Stickstoffentwicklung, die Heftigkeit der Reaktion entspricht etwa der des Chlorals. Mit Hilfe eines Wasserbades wurde immer soviel Wärme zugeführt, daß stets eine gleichmäßige Gasentbindung stattfand. Die Reaktionsflüssigkeit färbte sich nach und nach dunkler, nach 4 Stunden waren keine Gasblasen mehr zu bemerken, die Umsetzung war beendet. Der Rückstand wurde nunmehr unter einem Druck von 0,2 mm fraktioniert. Von 25°—38° geht eine geringe Menge Vorlauf über. Bei 38° bleibt die Temperatur konstant, während eine klare Flüssigkeit abtropft, die sich jedoch nach und nach gelb färbt. Die anfangs wasserhelle, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit gibt in Alkohol

gelöst intensiv die Rotfärbung mit Eisenchlorid. Der Geruch ist fade, etwas süßlich und in der Verdünnung unangenehm.

0,2030 g gaben 0,2733 g AgCl

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{10}O_3Cl_2$
Cl	33,29	33,33

VI. Einwirkung von Diazoessigester auf Butylchloral.

γ,γ,δ-Trichlorbutyrilessigester.

$CH_3 . CH_2 . CHCl . CCl_2 . CO . CH_2 . COOC_2H_5$.

20 g Butylchloral wurden mit 16 g d. i. etwas mehr als der berechneten Menge Diazoessigester in der bisher beschriebenen Weise kondensiert. Beim Fraktionieren unter einem Druck von 30 mm tropfte bei 78° eine geringe Menge Vorlauf ab, der zum größten Teil aus unverbrauchtem Diazoessigester bestand. Die Hauptmenge ging bei 160° konstant über, während sich die Masse im Kolben anscheinend ziemlich zersetzte und eine erhebliche Menge einer dunklen Schmiere zurückließ. Beim nochmaligen Fraktionieren unter einem Druck von 20 mm ging der γ,γ,δ-Trichlorbutyrilessigester bei 149° als ziemlich bewegliche, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit über, die einen süßlichen an den γ-Trichloracetessigester erinnernden Geruch besitzt. Ausbeute 20 g oder 71% der theoretisch möglichen Menge.

0,1850 g gaben 0,2494 g CO_2 und 0,0699 g H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_8H_{11}Cl_3O_3$
C 36,78	36,71
H 4,22	4,20.

VII. Einwirkung von Diazoessigester auf p-Nitrobenzaldehyd.

p-Nitrobenzoylessigester.

$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$.

Wie ich eingangs erwähnte, standen der Gewinnung dieses Esters besondere Schwierigkeiten entgegen. Die Reaktion zwischen dem p-Nitrobenzaldehyd und dem Diazoessigester ließ sich nie so leiten, daß nicht wesentliche Mengen von Nebenprodukten entstanden, die infolge ihres öligen Charakters eine krystallinische Abscheidung des Esters verhinderten. Nach langen vergeblichen Versuchen fand ich dann im Baryt ein Mittel, das mir gestattete, den Ester von den begleitenden Ölen zu trennen.

2 g p-Nitrobenzaldehyd wurden mit 2 g Diazoessigester (Überschuß) vermischt und so lange auf einer Temperatur von $60^0 - 80^0$ gehalten, bis keine Stickstoffentwicklung mehr stattfand. Das Reaktionsgemisch verwandelt sich dabei in ein gelbes, dickflüssiges Öl, das mit ziemlich viel Äther aufgenommen wurde. Da der Diazoessigester mit Ätherdämpfen flüchtig ist, wurde der Äther verdunstet, um etwa überschüssig vorhandenen zu entfernen. Der Rückstand wurde wieder in Äther gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von Baryt geschüttelt. Dabei scheidet sich eine Baryumverbindung in Gestalt eines braungefärbten Niederschlages ab, während im Äther ein rotes Öl zurückbleibt. Diese Baryumverbindung wird zur Reinigung mehrmals mit Äther ausgezogen; trotzdem bleibt dem nach dem Trocknen braunen Pulver eine rötliche Substanz beigemengt, die ich nicht von ihm trennen konnte. Um die Baryumverbindung wieder zu zersetzen, wurde sie in Äther suspendiert, tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zugegeben und jedesmal kräftig mit dem Äther durchgeschüttelt. Nachdem der größte Teil des Äthers abdestilliert war, wurde der

Rest der spontanen Verdunstung ausgesetzt. Dabei schieden sich gelbe Nadeln ab, die noch mit einer geringen Menge Öls überzogen waren. Durch vorsichtiges Auswaschen mit geringen Quantitäten verdünnten Alkohols ließ sich dasselbe größtenteils entfernen. Hierauf wurde aus wenig warmem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert und der sich dabei abscheidende Krystallbrei scharf abgesaugt. Ausbeute 1,2 g. Nach dem nochmaligen Umkrystallisieren aus 1 Teil Benzol und 2 Teilen Ligroin (von 60^0—80^0) erhielt ich derbe hellgelb gefärbte Nadeln, die in Aussehen, Eigenschaften und Schmelzpunkt 76^0 mit dem von W. H. Perkin jun. und Bellmot[1]) aus Phenylpropiolsäure dargestellten p-Nitrobenzoylessigester identisch sind. Die Zusammensetzung wurde überdies durch die Analyse bestätigt.

0,0959 g gaben 0,2049 CO_2 und 0,0419 H_2O.

0,1883 g gaben 9,8 ccm Stickstoff bei 21^0 und 755 mm Druck.

Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{11}O_5N$
C 55,9	55,7
H 4,7	4,6
N 5,93	5,90.

[1]) Journal of the chemical Society 49 S. 446.